

微波消解-ICP-OES 测定 青海野生黄蘑菇中的矿质元素^①

魏永生^② 宁坚刚^a 耿薇 杨振 郑敏燕

(咸阳师范学院化学与化工学院 陕西省咸阳市文林路东段 712000)

^a(青海师范大学民族师范学院化学系 西宁市五四大街 36 号 810008)

摘 要 经湿法微波消解制样, 利用全谱直读电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)对青海野生黄蘑菇中的矿质元素进行全面详细的分析测定。测定结果表明, 野生黄蘑菇中含有 K、P、S、Mg、Ca、Fe、Al、Na、Zn、Cu、Mn、Cd、Ti、B、Ba、Cr、Sr 17 种矿质元素, 常量矿质元素中 K、P、S 的含量较高, 微量元素中, Fe、Zn 和 Cu 含量丰富, 同时含有一定量的 Cd 元素, 未检出 Se 元素。分析方法回收率在 92.2%—108.8% 之间, RSD 为 0.79%—9.05%。该方法简单、快速、可靠、灵敏度高, 且多元素可同时测定, 能满足实际样品分析要求。分析结果可为青海野生黄蘑菇的开发利用研究提供参考。

关键词 野生黄蘑菇; 矿质元素; 电感耦合等离子体-发射光谱法; 微波消解

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)06-3062-05

1 引言

青海野生黄蘑菇(简称黄蘑菇)学名黄绿蜜环菌[*Armillaria luteo-virens* (Alb. et Schwein.: Fr.) Sacc.], 也称黄环菌, 属担子菌亚门(*Basidiomycotina*), 层菌纲(*Hymenomycetes*), 口蘑目(*Tricholomatales*), 口蘑科(*Tricholomataceae*), 蜜环菌属(*Armillaria*)^[1,2]。黄蘑菇是一种名贵的野生食用菌, 其夏秋季生于海拔 3000—3800m 的草原或高山草地上, 是一种重要的高原生物资源^[2]。黄蘑菇子实体肥厚, 具有浓郁的野生菌清香, 味道鲜美, 营养丰富, 是产区民众极为喜欢采食和出售的“草原一宝”, 更被公认为具有开发利用价值的名贵野生食用菌类之一, 也引起了有关食、药用真菌资源科研工作者的日益关注。相关文献报道显示, 黄蘑菇营养丰富, 蛋白质含量达 39%, 此外还含有粗脂肪、粗纤维、多糖以及 19 种氨基酸和多种维生素等营养成分^[1-5]。体外试验显示其具有一定的抗氧化活性和抗肿瘤活性^[6]。关于黄蘑菇中矿质元素组成的研究, 有文献采用原子吸收光谱法测定了其中钙、镁元素的含量^[7], 也有文献提到黄蘑菇中矿物质含量丰富、特别是癌症克星元素“硒”的含量很高^[3-5], 但并未给出详细的测定方法和科学数据。在当前的微量元素分析检测领域, 全谱直读电感耦合等离子体-发射光谱法(ICP-OES)因其线性范围宽、精密度高、分析快速简便、结果可靠、可同时分析数十种元素而备受关注^[8,9]。本文拟采用湿法微波消解样品-ICP-OES 全面详细研究青海野生黄蘑菇中的矿质元素组成和含量, 可为相关研究提供参考。

① 陕西省教育厅自然科学基金项目(2010JK902); 咸阳师范学院科研基金项目(09XSYK208)

② 联系人, 手机: (0) 13700201583; E-mail: wys420@126.com

作者简介: 魏永生(1964—), 男, 西宁市人, 教授, 主要从事天然产物化学研究工作。

收稿日期: 2011-02-01; 接受日期: 2011-03-20

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ICP 715-ES 全谱直读电感耦合等离子原子发射光谱仪(美国 Varian 公司); MDS-6 微波制样系统、ECH-1 电子控温加热板(上海新仪微波化学科技公司); Arium 611UV 超纯水制备仪(德国 Sartorius 公司); CP 225D 电子天平(德国 Sartorius 公司); Finnpiptette 移液器[美国 Thermo(上海)仪器有限公司]; HR 1844 家用食品加工机(珠海飞利浦家用电器有限公司)。

野生黄蘑菇采自青海省祁连山草原,自然阴干半年,食品粉碎机研细后,装入塑料试剂瓶中密封保存;浓硝酸、双氧水(30%)均为国产分析纯; $\geq 99.999\%$ 高纯氩气;待测元素标准储备液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):GSB 04-1763-2004 钾、钠多元标准溶液(质量浓度: $100\mu\text{g/mL}$, 介质: H_2O), GSB 04-1764-2004 磷、硫、钾、砷、镉、锂、钠、镍、锰、钼、钨多元标准溶液(质量浓度:磷、硫、钾 $100\mu\text{g/mL}$ 、其余元素 $20\mu\text{g/mL}$, 介质: 1.0mol/L HNO_3), GSB 04-1767-2004 铝、砷、硼、钡、铍、铋、镉、钴、铬、铜、铁、锆、锂、镁、锰、镍、铅、铈、锡、锑、钛、铊、钒、锌多元标准溶液(质量浓度: $100\mu\text{g/mL}$, 介质: 2.5mol/L HNO_3); 济南众标科技有限公司 GBW(E) 080977 钙标准溶液(质量浓度: $1000\mu\text{g/mL}$, 介质: 质量分数 $5\% \text{HCl}$)。实验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 仪器工作条件

ICP ExpertTM II 操作软件;垂直炬管;射频(RF)频率 40.68MHz ;发射功率 1.00kW ;等离子气流量 15.0L/min ;辅助气流量 1.5L/min ;雾化气压力 200kPa ;观察高度 10mm ;一次读数时间 5s ;仪器稳定延时 15s ;快泵(50r/min)进样延时 30s ;进样蠕动泵速 15r/min ;快泵清洗时间 10s ;读数次数 3 次。

2.3 样品微波消解方法

取研细混匀黄蘑菇样品约 0.5g ,准确称定,放入聚四氟乙烯消解罐中;加入浓硝酸 5mL ,双氧水 1mL ,混匀,敞口,置于 120°C 电热板上,等待黄烟基本冒完,时间约 40min ;冷却后补加浓硝酸 2mL 、双氧水 1mL ,加盖、装罐,将消解罐置于微波消解仪中按表 1 消解程序进行消解。消解完毕后,冷却至常温、常压,开罐、敞口,再次放到 120°C 电热板上,加热至无黄烟冒出,溶液清澈透明;用超纯水洗至 100mL 容量瓶中,多次洗涤后用超纯水定容,用于测定。

表 1 微波消解程序

步骤	预置压力(M Pa)	时间(min)	功率(W)
1	0.3	2	400
2	0.6	2	600
3	1.1	2	800
4	1.7	4	400

2.4 样品中矿物元素的鉴定与定量方法

使用六联消解罐,在样品消解的同时制备试剂空白。在 ICP 715-ES 系统软件 ICP ExpertTM II 中,有一个能够全面检测样品中矿质元素的半定量分析程序 SemiQuant Worksheet 715,可以同时测定 69 种元素。首先应用该程序对黄蘑菇中所含的矿质元素进行一次全面的分析鉴定,根据测试结果中各元素相应发射光谱图中的谱线强度以及信背比等数据,可以直观地确定黄蘑菇中是否含有该元素。对于确认存在的元素,再选择合适浓度的标准品、以试剂空白为参比,外标法定量。在具体定量分析时,由于常、微量元素的含量差别较大,因此先将待定量元素分为两组,其中钾、钙、镁、

磷、硫 5 种常量元素分为一组, 其余元素分为另一组。微量元素组直接用制备好的样品试液分析测定, 常量元素组稀释 25 倍后分析测定。

2.5 元素的分析线、检出限

采用 ICP-OES 测定时, 对每个元素都可以同时选择多条特征谱线。通常可以根据谱线的强度、潜在干扰情况、样品浓度以及稳定性等因素, 选择谱线干扰少、灵敏度高、精度好的一条谱线作为分析线。

在测定检出限时, 同法消解制备 11 个空白试液, 然后采用 ICP-OES 测定, 将测定结果的 3 倍标准偏差作为各元素的检出限。

2.6 校准曲线

在 ICP ExpertTM II 程序中, 选择两点定量法, 共选取 4 种混合或单元素标准储备溶液, 采用逐级稀释法, 对每个标液分别配制两个质量浓度(详见表 2)。在选定的仪器操作条件下, 由 ICP ExpertTM II 系统软件自动完成标液、样品的测试及结果分析等工作。

表 2 标准溶液

编号	元素	质量浓度 1 (mg/L)	质量浓度 2 (mg/L)
系列 1	Ca	4	40
系列 2	K Na	4	40
	P S K	4	40
系列 3	As La Li Na Ni Mn Mo Sc	0.8	8
	Al As B Ba Be Bi Cd Co Cr Cu Fe		
系列 4	Ga Li Mg Mn Ni Pb Sb Sn Sr Ti Tl	0.25	5
	V Zn		

2.7 样品加标回收率实验

由于样品中各元素的含量相差较大, 因此我们根据组成元素的含量分组测定各元素的回收率。首先称取一定量的黄蘑菇试样, 加入相应的标准品溶液, 电热板上浓缩后按 2.3 节方法消解、定容, 按 ICP-OES 测定各元素含量, 计算加标回收率。具体分组为: 第一组测定 Ca 的回收率, 准确称取试样 0.16810g, 加入质量浓度 2 的系列 1 标准溶液 1mL; 第二组测定 K、P、S, 准确称取试样 0.01433g, 加入 GSB 04-1764-2004 标准贮备液 1mL; 第三组测定 Na、Al、Cu、Fe、Mg、Zn, 准确称取试样 0.02827g, 分别加入质量浓度 1 的系列 2 标准溶液和质量浓度 2 系列 4 标准溶液各 1mL; 第四组测定 Mn、B、Ba、Cd、Cr、Sr、Ti, 准确称取试样 0.56110g, 分别加入质量浓度 2 的系列 3 标准溶液和系列 4 标准溶液各 1mL。

3 结果与讨论

3.1 野生黄蘑菇中所含的矿质元素

按 2.4 方法对样品进行 69 种元素鉴定分析后, 可以确认青海野生黄蘑菇中含有 Al、B、Ba、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、S、Sr、Ti、Zn 17 种矿质元素, 未检出文献[3, 4]所称的高含量的 Se 元素。

3.2 各元素的分析线和检出限

由表 3 可知 ICP-OES 检出限较低, 灵敏度较高。

表 3 ICP-OES 的分析波长和检出限

元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)	元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)	元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)	元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)
Cd	214. 4	0. 027	Cr	267. 7	0. 029	Mg	279. 6	0. 017	S	182. 0	0. 268
Al	396. 2	0. 029	Cu	327. 4	0. 028	Mn	257. 6	0. 027	Sr	407. 8	0. 027
B	249. 8	0. 046	Fe	238. 2	0. 025	Na	589. 0	0. 016	Ti	336. 1	0. 029
Ba	455. 4	0. 021	K	769. 9	2. 105	P	178. 2	0. 717	Zn	213. 9	0. 049
Ca	396. 8	0. 071									

3. 3 加标回收率实验结果

由表 4 可知,用 ICP-OES 测定黄蘑菇 17 种矿质元素的加标回收率在 92. 2%—108. 8% 之间,其中 13 种元素在 95%—105% 之间,说明该方法准确度较高。

表 4 加标回收率试验结果 (n= 3)

元素	本底值 (μg)	加标量 (μg)	测定量 (μg)	回收率 (%)	元素	本底值 (μg)	加标量 (μg)	测定量 (μg)	回收率 (%)
Al	5. 403	5	10. 64	104. 7	Mg	27. 27	5	32. 11	96. 8
B	1. 564	5	6. 719	103. 1	Mn	7. 424	8	15. 32	98. 7
Ba	1. 205	5	6. 101	97. 9	Na	3. 416	4	7. 594	104. 5
Ca	84. 78	40	122. 8	95. 0	P	128. 1	100	220. 3	92. 2
Cd	3. 744	5	8. 844	102. 0	S	66. 01	100	161. 9	95. 9
Cr	1. 127	5	6. 001	97. 5	Sr	1. 011	5	6. 453	108. 8
Cu	1. 172	5	6. 366	103. 9	Ti	3. 270	5	8. 379	102. 2
Fe	5. 815	5	10. 92	102. 1	Zn	2. 100	5	7. 384	105. 7
K	451. 6	100	545. 3	93. 7					

3. 4 黄蘑菇样品测定结果

表 5 的测定结果显示,黄蘑菇中 17 种矿质元素测定的相对标准偏差 RSD 值在 0. 79%—9. 05% 之间,其中 12 种元素在 3% 以内,说明仪器工作稳定、重复性好,所建立分析方法精密度高。在 6 种常量矿质元素钠、钾、钙、镁、磷、硫中,钾元素在黄蘑菇中的含量最高,其含量为 31516mg/kg,换算为质量分数达 3. 15%,此外磷和硫元素的含量也较高,质量分数分别为 0. 89% 和 0. 46%。在微量元素中,对人体有益的铁元素含量最高,为 205. 7mg/kg,其次,人体必需的微量元素锌、铜的含量在黄蘑菇中也很丰富,分别为 74. 30、41. 45mg/kg。

另外,在黄蘑菇中还测出 6. 67mg/kg 的人体有害元素镉,未检出铅、汞、砷等元素。镉元素的测定结果远大于国家标准 GB 2762-2005(食品中污染物限量)中粮食类镉限量 0. 1—0. 5mg/kg 的指标;虽然本文的测定方法不是国标规定的 GB/T 5009. 15,但还是有一定的参考价值。用同一套实验仪器和分析方法同时还分析了青稞、藏茵陈、狭叶红景天以及大红袍花椒等样品中矿质元素的组成,均未检出镉元素,黄蘑菇中的镉元素含量不应该是分析方法带入的。实验用黄蘑菇子实体样品采自青海省祁连县草原,无环境污染。黄蘑菇中镉元素的来源及其与人体健康的关系值得深入研究。

4 结论

采用微波消解样品,借助全谱直读电感耦合等离子原子发射光谱仪建立了 ICP-OES 分析测定方法。方法检出限、加标回收率、相对标准偏差实验结果显示,所建立分析方法精密度高、结果可信。通过该法全面分析了青海野生黄蘑菇子实体所含的矿质元素,结果显示,黄蘑菇中含有 17 种矿质元素,含量由大到小依次为:K、P、S、Mg、Ca、Fe、Al、Na、Zn、Cu、Mn、Cd、Ti、B、Ba、Cr、Sr。黄蘑菇中人体必需的微量元素铁、锌、铜的含量很丰富,但同时也含有一定量的镉元素,未检出文献报道含量

很高的 Se 元素。研究结果可为野生黄蘑菇的开发利用研究提供参考。

表 5 野生黄蘑菇样品测定结果

元素	样品 1 (n= 3,mg/kg)	样品 2 (n= 3,mg/kg)	样品 3 (n= 3,mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD (n= 9, %)	元素	样品 1 (n= 3,mg/kg)	样品 2 (n= 3,mg/kg)	样品 3 (n= 3,mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD (n= 9, %)
Al	190.7±0.7	190.6±1.4	192.1±3.9	191.1±2.2	1.16	Mg	961.8±12.1	963.2±2.9	969.3±9.2	964.8±8.5	0.88
B	2.70±0.12	2.77±0.30	2.93±0.26	2.79±0.20	7.02	Mn	13.18±0.14	13.25±0.24	13.26±0.22	13.23±0.17	1.31
Ba	2.17±0.02	2.12±0.05	2.13±0.03	2.15±0.03	1.39	Na	119.3±1.11	22.7±0.49	120.6±2.4	120.8±2.0	1.66
Ca	531.1±45	492.9±2.0	488.9±4.9	504.3±30.5	6.04	P	8999±101	8939±47	8888±96	8943±87	0.98
Cd	6.39±0.7	7.44±0.53	6.06±0.48	6.67±0.60	9.05	S	4614±108	4555±81	4650±60	4607±84	1.83
Cr	1.94±0.10	2.16±0.18	2.26±0.42	2.01±0.18	8.77	Sr	1.84±0.09	1.77±0.01	1.76±0.03	1.80±0.05	2.56
Cu	40.95±0.74	42.12±0.40	41.33±0.16	41.45±0.65	1.57	Ti	5.64±0.19	6.10±0.87	5.76±0.09	5.83±0.48	8.26
Fe	204.3±2.29	207.6±1.64	205.3±3.2	205.7±2.6	1.25	Zn	74.32±0.87	74.81±1.37	73.77±1.56	74.30±1.2	1.59
K	31270±149	31504±98	31774±152	31516±248	0.79						

参考文献

[1] 刁治民. 青海草地黄绿蜜环菌生态学特性及营养价值的研究[J]. 中国食用菌, 1997, 16(4): 21—22.

[2] 卢素锦, 李军乔, 陈刚等. 青海黄绿蜜环菌植被类型及伴生植物的初步调查[J]. 食用菌, 2006, 28(3): 4—5.

[3] 刘葳, 于源华, 毛亚杰等. 黄绿蜜环菌多糖的分离纯化与组成结构分析[J]. 长春理工大学学报, 2007, 32(2): 102—105.

[4] 周连玉. 黄绿蜜环菌的研究概述[J]. 安徽农学通报, 2010, 16(3): 52—53.

[5] 边世平. 青海祁连山黄蘑菇营养成分分析[J]. 营养学报, 2005, 27(5): 439—440.

[6] 李世峰, 陈桂琛, 毕玉蓉. 两种野生食用菌抗氧化及抗肿瘤活性研究[J]. 中国食用菌, 2005, 24(3): 58—63.

[7] 李晶, 郑红. 富氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定祁连黄蘑菇中的钙和镁[J]. 青海师范大学学报, 2007, 23(2): 51—55.

[8] 高晶晶, 刘季花, 乔淑卿等. 电感耦合等离子体-发射光谱法测定海洋沉积物中的常、微量元素[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1050—1054.

[9] 王小平, 李柏. ICP-OES 和 ICP-MS 测定中日两国大米中 27 种矿质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(8): 2260—2264.

Determination of Mineral Elements of Wild Yellow Fungus from Qinghai by ICP-OES with Microwave Digestion

WEI Yong-Sheng NING Jian-Gang^a GENG Wei YANG Zhen ZHENG Min-Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Yang Normal University, Xi'an yang, Shaan'xi 712000, P. R. China)

^aDepartment of Chemistry, Normal College of Nationalities, Qinghai Normal University, Xining 810008, P. R. China)

Abstract After prepared samples by wet digestion procedure, the mineral elements in wild yellow fungus from Qinghai province were completely determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry(ICP-OES). The results showed there were 17 mineral elements in this kind of fungus. They were K, P, S, Mg, P, Fe, Al, Na, Zn, Cu, Mn, Cd, Ti, B, Ba, Cr and Sr. Among them, K, P and S were richer in macroelements, while Fe, Zn and Cu were richer in microelements. The recovery of this method was from 92. 2% to 108. 8%, and the RSD of the method was between 0. 79% and 9. 05%. The method is simple, rapid and credible with high sensibility. The method can be used to analyze multi-elements in the same time and fulfill the analysis of actual samples. These results provide some reference in developing wild yellow fungus from Qinghai.

Key words Wild Yellow Fungus; Mineral Element; ICP-OES; Microwave Digestion